

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181021

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08F 8/14
C08F299/00

(21)Application number : 09-366317

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : NAKANISHI KAZUKO
MOCHIZUKI KATSUNOBU
KOJIMA SHIRO

(54) PRODUCTION OF CARBOXYL GROUP-CONTAINING MACROMONOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject high-purity macromonomer useful as a raw material for coating materials, coating, etc., in a relatively simple step by reacting a specific hydroxyl group-containing macromonomer with a dicarboxylic acid anhydride.

SOLUTION: (A) A monomer having hydroxyl group at an arbitrary site and having a radically polymerizable group at one terminal is reacted with (B) a dicarboxylic anhydride in the presence of a catalyst promoting esterification reaction, preferably in an organic solvent at 50-150 ° C to provide the objective carboxyl group-containing macromonomer. The component A can be obtained by reaction of a polymer having carboxyl group at one terminal with glycidyl (meth)acrylate. Further, a amount (molar number) of the component B used to the component A is not larger than an amount of hydroxyl group in the macromonomer. Preferable introduction amount of the carboxyl group is an average 1-20 per molecule of the macromonomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181021

(43) 公開日 平成11年(1999)7月6日

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 8 F 8/14
299/00

識別記号

F I.

C 0 8 F 8/14
299/00

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-366317
(22) 出願日 平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000003034
東亜合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号
(72) 発明者 中西 和子
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成株式会社名古屋総合研究所内
(72) 発明者 望月 克信
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成株式会社名古屋総合研究所内
(72) 発明者 児島 史郎
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 カルボキシル基含有マクロモノマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的簡単なプロセスからなり、しかも高純度のカルボキシル基含有マクロモノマーが得られる製造方法の提供。

【解決手段】 任意の部位にヒドロキシル基を有しかつ片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマーと、ジカルボン酸無水物を反応させることを特徴とするカルボキシル基含有マクロモノマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 任意の部位にヒドロキシル基を有しかつ片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマーと、ジカルボン酸無水物を反応させることを特徴とするカルボキシル基含有マクロモノマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体骨格中にカルボキシル基を含有するラジカル重合性マクロモノマーの製造方法に関するものである。該マクロモノマーは、塗料、コーティング、接着剤または電子材料等の原料として使用でき、またそれを塩基で中和して得られるマクロモノマーは、反応性乳化剤として有用である。

【0002】

【従来技術およびその問題点】マクロモノマーは、グラフト共重合体の製造原料として注目されており、今日多くの種類のマクロモノマーが知られている。最近では、その重合体骨格に、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはアミド基等の官能基を有するマクロモノマーも開発されるに至っている。特にカルボキシル基含有マクロモノマーは、広範囲な用途を有するため需要の伸びは大きく、製造法に関しても以下のような幾つかの提案がなされている。すなわち、特開平1-178512号公報および特開平1-268709号公報においては、 α -ブトキシ基をアルコール残基とするエステル構造を有するマクロモノマーを一旦合成した後、該エステルを分解させることにより、カルボキシル基を有するマクロモノマーを製造する方法が提案されている。他方、特開平9-176256号公報においては、重合体骨格を製造する際のラジカル重合において、連鎖移動剤としてコバルト錯体を使う方法が提案されている。しかしながら、前者の方法においては、エステルの分解の際にカルボキシル基と共に生成するイソブチレン等の副生物の処理の問題があり、また後者は工業化が困難であるという問題があった。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、比較的簡単なプロセスからなる製法であって、しかも高純度のカルボキシル基含有マクロモノマーが得られる製造方法を得るために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、任意の部位にヒドロキシル基を有しかつ片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマーと、ジカルボン酸無水物を反応させることを特徴とするカルボキシル基含有マクロモノマーの製造方法である。以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0004】

【発明の実施の形態】本発明におけるカルボキシル基含有マクロモノマーの出発原料となる、ヒドロキシル基を有する重合体の片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマーすなわちヒドロキシル基含有マクロモノマー

は、種々の公知の方法により製造できる。上記ヒドロキシル基含有マクロモノマーの製法の一例として、カルボキシル基を片末端に有する重合体とグリシジル（メタ）アクリレートの反応を利用する方法がある。その概要を述べると、まず、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酪酸またはチオサリチル酸等のカルボキシル基を有するメルカプタンの存在下に有機溶剤中で、ヒドロキシル基を有するラジカル重合性単量体（以下ヒドロキシル基含有単量体という）および必要により他の単量体をラジカル重合させることにより、繰返し単位による連鎖中にヒドロキシル基を有しかつ片末端にカルボキシル基を有する重合体（以下ベース重合体という）を製造する。次いで、得られたベース重合体における末端カルボキシル基と例えばグリシジルメタクリレート等を反応させることにより、ヒドロキシル基含有マクロモノマーが得られる。

【0005】ベース重合体の製造において使用するヒドロキシル基含有単量体としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートおよびヒドロキシエチル（メタ）アクリレートに ϵ -カプロラク톤を付加させた化合物（例えばダイセル化学工業（株）製商品名ブラクセル等）等が挙げられる。

【0006】上記ヒドロキシル基含有単量体とともに使用し得る共重合単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートや、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロアルキルエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレンおよびアクリロニトリル等が挙げられる。本発明において、ベース重合体は、得られるマクロモノマーの応用範囲が広い点で、ヒドロキシル基含有単量体と上記共重合性単量体との共重合体であることが好ましく、さらに好ましくは、1分子当たりヒドロキシル基を平均で3〜30個有する共重合体である。

【0007】上記単量体のラジカル重合は、有機溶剤中で、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酪酸またはチオサリチル酸等のカルボキシル基を有するメルカプタンの存在下に行う。メルカプタンは、ラジカル重合において連鎖移動剤として作用して、重合体の片末端に結合する。メルカプタンの好ましい使用量は、得られるベース重合体と等モルとなる量であり、単量体の使用量および求めるベース重合体の数平均分子量から容易に算出できる。ベース重合体の好ましい数平均分子量は、1000〜30,000である。数平均分子

量が1000~30,000のベース重合体を得ようとする場合、メルカプタンの使用量は、単量体100g当たり0.1~5g程度である。

【0008】重合温度としては、50~140℃が好ましく、また重合溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、トルエンまたはキシレン等が好ましく使用できる。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ブチルパーオキシビバレートおよびブチルパーオキシオクタネート等が挙げられ、その好ましい使用量は、単量体100重量部当たり、0.1~3重量部である。

【0009】目的とするヒドロキシル基含有マクロモノマーは、上記重合によって得られる分子鎖中にヒドロキシル基を有しかつ片末端にカルボキシル基を有するベース重合体と、エポキシ基の如き、カルボキシル基と反応性の官能基およびラジカル重合性基の双方を有する化合物、例えばグリシジルメタクリレート等を反応させることにより得られる。かかるマクロモノマー化の反応は、有機溶剤中で4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩等の触媒の存在下に、70~120℃に維持することにより円滑に進行する。反応媒体として用いる有機溶剤としては、ベース重合体を得る際の重合溶剤として例示した化合物が使用できる。なお、上記マクロモノマー化の反応に関しては、多数の公知文献があり、詳細についてはそれらが参考になる。

【0010】つぎに、上記方法によって得られるヒドロキシル基含有マクロモノマーと、ジカルボン酸無水物を反応させることにより、カルボキシル基含有マクロモノマーが得られる。この反応は、有機溶剤中でエステル化反応を促進する触媒の存在下に反応温度50~150℃で行うことが好ましい。反応時間は、通常数時間程度で良く、有機溶剤としては、前記ベース重合体を得る際の重合溶剤またはマクロモノマー化反応用の有機溶剤と同様な化合物が使用できる。ジカルボン酸無水物としては、無水コハク酸、無水フタル酸、無水シトラコン酸、無水メチルコハク酸または無水アセチルリンゴ酸等が挙げられ、好ましくは無水コハク酸である。

【0011】ヒドロキシル基含有マクロモノマーに対するジカルボン酸無水物の使用量（モル数）は、マクロモノマー中のヒドロキシル基の量以下であれば良い。ジカルボン酸無水物の使用量が、ヒドロキシル基含有マクロモノマー中のヒドロキシル基と等量であれば、官能基としてカルボキシル基のみを有するマクロモノマーが得られ、一方ヒドロキシル基含有マクロモノマー中のヒドロキシル基より少なければ、官能基としてヒドロキシル基およびカルボキシル基を有するマクロモノマーが得られる。カルボキシル基の好ましい導入量は、マクロモノマー1分子当たり平均1~20個である。

【0012】触媒としては、硫酸、パラトルエンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂、トリエチルアミン

またはトリブチルアミン等の3級アミン、テトラアルキルアンモニウムブロマイドまたはトリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、およびテトラアルキルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。好ましい触媒は、得られる反応生成液に着色が発生し難い点で、3級アミンまたは4級アンモニウム塩である。

【0013】上記の操作により、目的とするカルボキシル基含有マクロモノマーが得られる。本発明のカルボキシル基含有マクロモノマーは、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアリルまたは(メタ)アクリル酸等との共重合に用いられ、そうすることによって得られるグラフト共重合体は、塗料、接着剤または分散剤等に用いられる。さらに、上記カルボキシル基含有マクロモノマーまたはそれより得られるグラフト共重合体は、必要によりそれらに含まれるカルボキシル基をアンモニアまたはアミン等の塩基で中和することにより、親水性を高めることができる。カルボキシル基を中和して得られるマクロモノマーまたはグラフト共重合体は、水性媒体に溶解または乳化分散するので、有機溶剤に代えて水性媒体が使用できる。以下に、実施例および比較例を挙げて、本説明を更に具体的に説明する。なお、各例において、「部」とあるのは「重量部」である。

【0014】

【製造例1】(ヒドロキシル基含有マクロモノマーの製造) ブチルメタクリレート70部とヒドロキシエチルメタクリレート30部を、酢酸ブチル105部中へ、重合温度90℃にて窒素気流下に滴下しながら、アゾビスイソブチロニトリル（以後AIBNと略記する）と3-メルカプトプロピオン酸2.0部を用いてラジカル連鎖移動重合を行った。なお、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートおよび酢酸ブチルは、使用前にモレキュラーシーで脱水しておいたものを使用した。得られた片末端カルボキシル基型ポリマー溶液に、テトラブチルアンモニウムブロマイド（触媒）1部、ヒドロキノンモノメチルエーテル（重合禁止剤）0.1部、グリシジルメタクリレート2.7部を加えて、90℃で6時間反応させることにより、末端にラジカル重合性二重結合を導入した。得られたヒドロキシル基含有マクロモノマーの数平均分子量（GPC測定によるポリスチレン換算のもの）は5400であり、その水酸基価は137mg KOH/g（固形分当たり）であった。これは1分子当たり平均13.2個のヒドロキシル基数に相当する。

【0015】

【実施例1】(カルボキシル基含有マクロモノマーAの

製造) 攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、製造例1で得られたヒドロキシル基含有マクロモノマー溶液(固形分濃度; 50重量%) 200部、無水コハク酸20部およびモレキュラーシーブで脱水した酢酸ブチル80部を入れ、90℃6時間加熱した。触媒は、ヒドロキシル基含有マクロモノマーの製造時に加えたテトラブチルアンモニウムブロマイドをそのまま利用した。反応初期には、反応液中に無水コハク酸の微粉が浮遊しているのが見えたが、反応の進行とともに液中に不溶物は無くなった。加熱を開始した後の4, 5, 6時間目の酸価(溶液当たり)は、0.65meq/g、0.68meq/g、0.68meq/gであり、反応の終了を示した。得られたマクロモノマーAの数平均分子量は6400であり、またマクロモノマー1分子当たりのカルボキシル基数は、平均10.4個であった。本マクロモノマーは、マクロモノマー1分子当たりヒドロキシル基を平均2.8個含んでいる。

【0016】

【実施例2】(カルボキシル基含有マクロモノマーBの製造) 無水コハク酸の使用量を10部にした以外は、すべて実施例1と同様に操作を行い、カルボキシル基含有マクロモノマーBを製造した。得られたマクロモノマーBの数平均分子量は6000であり、またマクロモノマー1分子当たりのカルボキシル基数は、平均5.4個であった。本マクロモノマーは、マクロモノマー1分子当たりヒドロキシル基を平均7.8個含んでいる。

【0017】

【応用例1】(グラフト共重合体Aの製造) 攪拌機、コンデンサー、滴下ロート、温度計および窒素導入管を備えたフラスコに、実施例2で得られたカルボキシル基含有マクロモノマーの酢酸ブチル溶液(固形分濃度; 40重量%) 50部および酢酸ブチル70部を仕込んでおき、気相部を窒素ガスで置換した後、内容液の温度を90℃に上げた。次いで、ブチルメタクリレート40部、スチレン20部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部およびアゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 1部の

混合液を、滴下ロートからフラスコ内に4時間かけて滴下した。滴下終了後、引き続き2時間加熱を続けることにより、グラフト共重合体溶液(固形分濃度; 50重量%)を得た。得られたグラフト共重合体の数平均分子量は12000であり、酸価は0.19meq/g(固形分当たり)だった。

【0018】

【応用例2】(水分散性マクロモノマーの製造) 実施例1で得られたカルボキシル基含有マクロモノマーの酢酸ブチル溶液(固形分濃度; 40重量%) 100部に、20%アンモニア水3.5部および蒸留水20部を加えて、室温で30分攪拌を行い、均一な溶液を得た。その後、さらに蒸留水70部を加えた後、減圧下に酢酸ブチルを留出させ、固形分濃度35重量%のマクロモノマー水性液を得た。該水性液は、僅かに乳白色を呈していたが、1週間放置後も沈殿は生じなかった。

(水分散性グラフト共重合体の製造) 攪拌機、コンデンサー、滴下ロート、温度計および窒素導入管を備えたフラスコに、上記マクロモノマー水性液100部、蒸留水35部、過硫酸アンモニウム0.5部および炭酸アンモニウム0.7部を仕込んでおき、気相部を窒素ガスで置換した後、内容液の温度を80℃に上げた。次いで、ブチルメタクリレート60部およびスチレン5部の混合液を、滴下ロートからフラスコ内に2時間かけて滴下した。滴下終了後、引き続き1時間加熱を続けることにより、グラフト共重合体の水性分散液(固形分濃度; 50重量%, 重合体粒径; 0.1μm)を得た。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、従来法に比べて工業的に有利な方法で、カルボキシル基含有ラジカル重合性マクロモノマーを製造でき、該マクロモノマーは、枝にカルボキシル基を有するグラフト共重合体の原料として有用である。さらに、かかるグラフト共重合体は、塗料、コーティング、接着剤、粘着剤および電子材料等として好ましく使用できる。